

5. Мизин В. Г., Булянда А. А., Наконечный А. Я. Рациональное использование марганца при выплавке стали // Сталь. – 1989. – № 8. – С. 20-22.
6. Мизин В. Г., Сатин А. Ф. Прямое легирование стали // Metallurgia марганца: Тезисы докладов V Всесоюзного совещания. – Никополь, 1991. – С. 133.
7. Бобкова О. С. Пути снижения энергоемкости производства легированной стали и ферросплавов // Чер. металлургия России и стран СНГ в XXI веке. – М.: Металлургия, 1994. – С. 183-186.
8. Мазуров Е. Ф., Бобкова О. С., Барсегян В. В. Использование рудных и шлаковых материалов для легирования электростали Mn и Cr в 100-т ковшах с основной футеровкой // Сталь. – 1994. – № 1. – С. 23-25.
9. Бобкова О. С., Барсегян В. В. Перспективы развития технологии прямого легирования стали из оксидных расплавов // Металлург. - 2006. - № 9. – С. 43-46.
10. Костяков В. Н., Полетаев Е. Б., Медведь С. Н. // Электрометаллургия. – 2005. – № 11. – С. 28-32.

Поступила 5.11.2008

УДК 669.541

**В. Ф. Сороченко, Д. Ф. Чернега, П. Д. Кудь**

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

### **МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ**

*На основе известной сольватно-структурной (квазикинетической) модели модифицирования литейных алюминиевых сплавов (ЛАС) оксидом скандия показана возможность оптимального количественного определения других анодно-модифицирующих флюсовых или лигатурных добавок, повышающих химическое сопротивление ЛАС в экстремальных условиях термодинамической неустойчивости оксидов алюминия.*

*На основі відомої сольватно-структурної (квазікінетичної) моделі модифікування литих алюмінієвих сплавів (ЛАС) оксидом скандію показана можливість оптимального кількісного визначення інших анодно-модифікованих флюсових або лігатурних добавок, які збільшують хімічний опір ЛАС в екстремальних умовах термодинамічної нестійкості оксидів алюмінія.*

*On development of news solvat-structured model for modifier by  $Sc_2O_3$  of cast aluminium alloys to show opportunity for quantited determination of other anod-modifying abscessed or ligature addition. This permit to grow chemical resistance of cast aluminium alloys in exstreme conditions of termodinamic instability oxide aluminium.*

**Ключевые слова:** сольватно-структурная модель, алюминиевые литейные сплавы, коррозионная стойкость, гетерогенность, ультрадисперсные частицы.

Как известно в работе [1], Дж. Ньюмен при рассмотрении теории электрохимических систем обратил внимание на необходимость четкого различия между теориями макроскопическими (термодинамикой) и микроскопическими (статической механикой и кинетической теорией газов и жидкостей). Предметом исследования этой публикации является так называемая электролитическая коррозия или гетерофазная на границе фаз металл-раствор электролита. Согласно Г. Кеше [2], раствор электролита вместе с электропроводящим металлом образует электропроводящую систему, которая оказывает определяющее влияние на реакции, протекающие на границе фаз. Иногда на границе этой поверхности могут возникать беспористые непроводящие покровные слои продукта коррозии, например, оксида алюминия, хорошо защищающие металл от дальнейшей коррозии. Известные методы коррозионных испытаний алюминия и его

сплавов [3, 4] предусматривают определение их коррозионной стойкости, в основном, в кислой среде – одной из двух областей термодинамической неустойчивости оксидов алюминия или его сплавов. В результате влияние щелочной области термодинамической неустойчивости оксидов алюминия и его сплавов остается недостаточно изученной.

В то же время, по мнению автора работы [5], на равномерный и неравномерный характер коррозии металлов, независимо от их состава и чистоты, влияет гетерогенность, которая, в свою очередь, способствует равномерной коррозии (мелкозернистая структура) или локальной (питтинговой, межкристаллитной) в случае крупнозернистой структуры.

В развитие известных представлений о процессах модифицирования структуры алюминиевых сплавов ультрадисперсными частицами (УДЧ) [6-8] в результате применения в качестве тугоплавких УДЧ (оксидов скандия [9-11] или циркония [12], их солей [13-15], водородосодержащих соединений углерода и азота [16,17]) предложили модель сольватно-структурного модифицирования УДЧ [18,19]. Использование в этой модели в качестве постоянной величины данных функции радиального распределения (ФРРА) атомов алюминия в его кристаллической границированной кубической решетке (ГЦК) позволило качественно обосновать содержание УДЧ, минимально необходимое для процесса структурной модификации литейных алюминиевых сплавов (ЛАС) [20-22] как в составе модифицирующих добавок [23, 24], так и в флюсовых модифицирующих композициях [25-29]. Область применения сольватно-структурной модели можно расширить на количественное прогнозирование критерия выбора УДЧ для протекторного модифицирования ЛАС с целью повышения их коррозионной стойкости. В данной работе теоретически обосновано [30], что в кислой среде с водородной деполяризацией для протекторного модифицирования целесообразно использовать УДЧ с более высоким значением энергии Гиббса (более отрицательным значением стандартного потенциала  $E^0$ , В) по сравнению с этими показателями для металла-растворителя  $E^0_{\text{УДЧ}} < E^0_{\text{Al}}$ . Учитывая уменьшение вклада водородной деполяризации и одновременное увеличение роли микроконтактных локальных коррозионных процессов в щелочной среде в присутствии, например, иона  $\text{Cl}^-$  [2-5], с нашей точки зрения, целесообразно исследовать и коррозионную стойкость ЛАС не только в кислой, но и щелочной среде: областях термодинамической неустойчивости оксидов алюминия.

Проведенные на кафедре ФХОТМ Национального технического университета «КПИ» исследования по влиянию скандийсодержащих флюсов на коррозионную стойкость алюминия А99 в области термодинамической неустойчивости его оксидов в щелочной и кислой средах [31] в дальнейшем позволили усовершенствовать способ защиты от коррозии ЛАС в щелочной среде путем использования промежуточного продукта в производстве скандия – его соли  $\text{ScF}_3$ , повысив (по сравнению с прототипом) степень его защиты в 1,4 раза. Одновременно разработаны способы безлигатурного (флюсового) модифицирования на основе  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  [32] или  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [33], повышающих степень защиты ЛАС на основе алюминия А99 или алюминийно-медного сплава (4 % Cu) ВАЛ10 до 69-93 %.

Касаясь перспективы использования водорода, в своей статье [34] В. К. Афанасьев (Россия) обращает внимание на то, что «...творцами всех свойств являются водород и две его разновидности:  $\text{H}^+$  и  $\text{H}^-$ ...» и высказывает предположение о перспективности новых сплавов алюминия с кремнием и кремния с алюминием, которые могут приобрести новые технологические свойства при использовании водорода. В настоящее время имеются литературные данные о преимуществе металлгидридных систем по сравнению с наноглеродными [35] не только в технологиях транспортировки и хранения водорода, но и в технологиях обработки ЛАС: водородосодержащими соединениями углерода, азота [17,18], гидрида алюминия [36] или водяного пара [37]. Однако, например, добавка рафинирующего флюса при водородной обработке расплава, например АК12, может способствовать повышению газовой пористости на всех участках отливки при использовании расплава сразу после обработки [38]. В развитие водородно-флюсовой обработки ЛАС в данной работе описаны результаты комплексной технологии, включающей водородную обработку расплава водяным паром и внепечную обработку флюсовой композицией. В результате потери массы исследуемых образцов в кислой среде

(1 % HCl + 3 % NaCl) с водородной деполяризацией уменьшаются в 7,5 раза с одновременным увеличением гидродетальности и временного сопротивления разрыву.

### Выводы

На основе известной сольватно-структурной (квазикинетической) модели модифицирования ЛАС оксидом скандия показана возможность оптимального количественного определения других анодно-модифицирующих флюсовых или лигатурных добавок, повышающих химическое сопротивление ЛАС в экстремальных условиях термодинамической неустойчивости оксидов алюминия.



### Список литературы

1. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы: Пер. с англ. / Под ред. В. Ф. Пастушенко. — М.: Мир, 1977. — 453 с.
2. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы: Пер. с нем. / Под ред. Я. М. Колотыркина, В. В. Лосева. — М.: Metallurgia, 1984. — 400 с.
3. *Колотыркин Я. М.* Металл и коррозия. — М.: Metallurgia, 1985. — 88 с.
4. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П.* Коррозия и коррозионностойкие сплавы. - М.: Metallurgia, 1973. — 237 с.
5. *Люблинский Е. Я.* Что нужно знать о коррозии. — Л.: Лениздат, 1980. — 192 с.
6. *Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н.* Теория металлургических процессов. - М.: Metallurgia, 1986. — 463 с.
7. *Уткин Н. И.* Metallurgia цветных металлов. — М.: Metallurgia, 1985. — 440 с.
8. *Бондарев Б. И., Напалков В. И., Тарарышкин В. И.* Современные представления о процессе модифицирования структуры алюминиевых сплавов // Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов. — М.: Metallurgia, 1979. — С. 51-87.
9. *Чернега Д. Ф., Сороченко В. Ф., Кудь П. Д.* Об эффективности модифицирования литейных алюминиевых сплавов скандийсодержащими тугоплавкими соединениями // Процессы литья. — 2001. — № 1. — С. 36-40.
10. *Чернега Д. Ф., Сороченко В. Ф., Кудь П. Д.* Модифицирование алюминиевых сплавов экологически чистым, компактным скандийсодержащим модификатором / V Межд. науч.-техн. конф. — Польша: Краков, 3-5 июня, 2004. — С. 21-26.
11. *Чернега Д. Ф., Сороченко В. Ф., Кудь П. Д.* Модифікування ливарних алюмінієвих сплавів комплексним модифікатором // Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах. - Запоріжжя: ЗНТУ, 2006. — С. 37-39.
12. *Иванченко Д. В., Чернега Д. Ф., Сороченко В. Ф.* Модифицирование алюминиевого сплава АК12М2 фторидом и оксидом циркония // Процессы литья. — 2005. — № 1. — С. 27-28.
13. Пат. 10924 України, МПК<sup>7</sup> C22C, C22B. Модифікатор для алюмінієвих сплавів / В. Ф. Сороченко, Ф. И. Чергена. — Опубл. 15.12.2005, Бюл. № 12.
14. *Сороченко В. Ф., Прилуцкий М. И., Тарасюк С. В.* Квазистатическая модель распределения интерметаллида ScAl<sub>3</sub> в скандиево-алюминиевой лигатуре. Сообщение 1 // Процессы литья. — 2005. — № 4. — С. 45-47.
15. Пат. 5070 України, МПК<sup>7</sup> C22C 1/00. Модифікатор для алюмінієвих сплавів / В. Ф. Сороченко, Д. Ф. Чернега. — Опубл. 15.02.2005, Бюл. № 2.
16. *Чернега Д. Ф., Рыбак В. Н., Сороченко В. Ф.* Технология обработки алюминия и литейных алюминиевых сплавов азотоуглеродсодержащим реагентом (карбамидом) // Процессы литья. — 2004. — № 2. — С. 47-50.
17. Пат. 6503 України, МПК<sup>7</sup> C22B 21/00. Спосіб рафінування алюмінію та його сплавів. / Д. Ф. Чернега, В. Ф. Сороченко. — Опубл. 16.05.2005, Бюл. № 5.
18. *Сороченко В. Ф., Кудь П. Д.* Фізико-хімічні основи підвищення механічного опору сплаву ВАЛ10 модифікуванням оксидом скандію // Нові матеріали і технології в металургії і машинобудуванні. - Запоріжжя: ЗНТУ, 2003. — С. 41-43.
19. *Чернега Д. Ф., Сороченко В. Ф., Кудь П. Д.* Фізико-хімічні основи взаємодії тугоплавкої складової суміші з розплавом алюмінію у ливарному мідно-алюмінієвому сплаві ВАЛ10 // Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах. — Запоріжжя: ЗНТУ, 2003. — С. 208-212.
20. *Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д.* Физико-химические основы оптимального модифициро-

- вания  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в составе флюсовой композиции литейного алюминиевого сплава АК5М2. Сообщение 2 // Процессы литья. — 2003. — № 1. — С. 37-41.
21. Чернега Д. Ф., Сороченко В. Ф., Кудь П. Д. Физико-химические основы оптимизации содержания  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в составе флюсовой композиции для модифицирования литейного сплава МЛ5. Сообщение 4 // Процессы литья. — 2002. — № 4. — С. 14-17.
  22. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Физико-химические основы оптимизации содержания  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в составе комплексного модификатора для модифицирования литейного сплава АК12М2 // Процессы литья. — 2006. — № 3. — С. 26-31.
  23. Пат. 34810 України, МКП<sup>7</sup> С22С 1/00, С22. Модифікатор для алюмінієвих сплавів / Д. Ф. Чернега, В. Ф. Сороченко. — Оpubл. 15.03.2001, Бюл. № 2.
  24. Пат. 61013 України, МКП<sup>7</sup> С22С, С22В. Спосіб виготовлення модифікатора для алюмінієвих сплавів / Д. Ф. Чернега, В. Ф. Сороченко. — Оpubл. 15.10.2003, Бюл. № 10.
  25. Чернега Д. Ф., Сороченко В. Ф., Кудь П. Д., Иванченко Д. В. Некоторые технологические особенности разработки скандийсодержащего модификатора для магниевых сплавов // Процессы литья. — 2002. — № 1. — С. 28-32.
  26. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Теоретические основы влияния оксида скандия на повышение механических свойств литейного алюминиевого сплава АК5М2. Сообщение 3 // Процессы литья. — 2003. — № 3. — С. 36-39.
  27. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Теоретические основы влияния оксида скандия на повышение механических свойств литейного сплава МЛ5. Сообщение 5 // Там же. — 2004. — № 1. — С. 40-45.
  28. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Теоретические основы повышения эффективности влияния оксида скандия на процесс упрочнения литейного сплава МЛ5. Сообщение 6 // Там же. — 2004. — № 3. — С. 39-42.
  29. Сороченко В. Ф. Квазистатическая модель модифицирования  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  литейных алюминиевых сплавов // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. — Київ: Політехніка, 2007. — С. 225-235.
  30. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Теоретические основы влияния оксида скандия на флюсовое повышение химического и механического сопротивления литейных алюминиевых сплавов. Сообщение 1 // Процессы литья. — 2002. — № 3. — С. 43-51.
  31. Чернега Д. Ф., Сороченко В. Ф., Тарасюк С. В. Влияние скандийсодержащих флюсов на активность алюминия А99 в области термодинамической неустойчивости его оксидов // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах. — Запорожье: ЗГТУ, 1997. — С. 189-191.
  32. Пат. 47144 А України, МПК<sup>7</sup> С22С 21/06. Спосіб модифікування ливарних алюмінієвих сплавів підвищеної корозійної стійкості / В. Ф. Сороченко, Д. Ф. Чернега. — Оpubл. 17.06.2002, Бюл. № 6.
  33. Пат. 35031 А України, МПК<sup>7</sup> С22С 21/02. Спосіб захисту від корозії ливарних алюмінієвих сплавів / В. Ф. Сороченко, Д. Ф. Чернега. — Оpubл. 15.03.2001, Бюл. № 2.
  34. Афанасьев В. К. Некоторые итоги и перспективы металлургии // Литейн. пр-во. — 2000. — № 3. — С. 3-5.
  35. Schlarbach L., Zuttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. - Nature. - 2000. - Vol. 415. — P. 353-358.
  36. Афанасьев В. К., Попова М. В. Застосування водню для отримання необхідних властивостей алюмінієвих сплавів / Водневе матеріалознавство і хімія гідридів металів. — Крим: Ялта, 2005. — С. 243-245.
  37. Шаповалов В. І. Водень як новий легуючий елемент // Там же. — Крим: Ялта, 1999. - С. 213.
  38. Котлярский Ф. М., Белик В. И., Борисов Г. П. и др. Влияние флюса на эффективность водородной обработки сплава АК12 // Процессы литья. — 2004. — № 3. — С. 49-54.

Поступила 27.10.2008